

MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료의 수소화 특성

김경일*, 김용성**, 홍태환†

*충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환·저장소재 및 부품개발 연구센터, **서울산업대학교 NID융합기술대학원

Hydrogenation Properties on MgH_x-Sc₂O₃ Composites by Mechanical Alloying

KYEONGIL KIM*, YONGSUNG KIM**, TAEWHAN HONG†

*Department of Materials Science and Engineering/Research Center for Sustainable ECo-Devices and Materials (ReSEM), Chungju National University, Daehak-ro 72, Chungju, Chungbuk, 380-702, Korea

**Graduate school of NID Fusion Technology, Seoul National University of Technology, 172 Gongreung 2-dong, Seoul 139-746, Korea

ABSTRACT

Hydrogen energy applications have recognized clean materials and high energy carrier. Accordingly, Hydrogen energy applies for fuel cell by Mg and Mg-based materials. Mg and Mg-based materials are lightweight and low cost materials with high hydrogen storage capacity. However, commercial applications of the Mg hydride are currently hinder by its high absorption/desorption temperature, and very slow reaction kinetics. Therefore one of the most methods to improve kinetics focused on addition transition metal oxide. Addition to transition metal oxide in MgH_x powder produce MgH_x-metal oxide composition by mechanical alloy and it analyze XRD, EDS, TG/DSC, SEM, and PCT. This report considers kinetics by transition metal oxide rate and Hydrogen pressure. In this research, we can see behavior of hydriding/dehydriding profiles by addition catalyst (transition metal oxide). Results of PCI make a excellent showing MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ at 623K, MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ at 573K.

KEY WORDS : Mg and Mg-based materials(마그네슘 및 마그네슘기 소재), Mg hydride(마그네슘 수소화물), Mechanical alloying(기계적 합금화), Kinetics(반응속도), Transition metal oxides(전이 금속산화물)

1. 서 론

석탄 및 석유에너지를 기반으로 발전해온 현대

산업 사회는 화석 연료의 불안한 수급문제 및 연소 시 발생하는 대기오염물질에 의한 환경문제가 날로 심각해지고 있다. 따라서 화석연료를 대체하기 위한 노력이 선진국을 중심으로 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

†Corresponding author : twhong@cjnu.ac.kr

[접수일 : 2010.3.9 수정일 : 2010.4.9 게재확정일 : 2010.4.20]

수소에너지는 화석연료에 비해 에너지효율이 약 3배이상 높고 연료전지 등을 이용하여 직접적으로 전기에너지로 변환이 간편하다. 또한 물을 전기분해하면 수소를 쉽게 얻을 수 있고 연소 시 대기오염 가스를 거의 배출하지 않는다¹⁾. 이러한 장점 때문에 미래 에너지원으로서 수소의 제조, 저장, 수송 및 이용 분야에 대한 연구에 박차를 가하고 있다. 특히, 수소저장분야에 있어서 고압수소저장법과 액화수소저장법은 전통적으로 상용화 되어온 방법이나 저장효율, 취급성 및 안전성을 확보 하여야 한다. 하지만 수소저장합금을 이용한 수소저장법은 체적 당 수소저장량이 크고 상온상압 하에서 금속 수소화물을 만들어 안전성이 높다. 수소저장합금을 실용화하기 위해서는 수소의 저장능력을 좀 더 개선해야 하며, 상온 및 1~10기압(0.1~1MPa)압력 하에서도 수소 저장·방출 속도가 빠르고 용이하여야 한다¹⁾.

Mg 수소화물은 높은 저장량(7.6wt.%)을 가지고 저가이며 경량금속으로 수소저장합금에 가장 적합한 재료이다. 그러나 수소화물의 열역학적 안정성 및 높은 산화반응성에 때문에 고온과 고압에서 수소화/탈수소화가 이루어진다는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 전이원소(Ti, Fe, Co, Ni, Ce)¹⁻⁶⁾, 금속산화물⁷⁾ 및 금속간화합물⁸⁾을 첨가함으로써 반응속도를 개선하고자 하는 다양한 선행 연구결과들이 보고되고 있다.

본 연구에서는 우수한 결과를 보고하고 있는 선행 연구를 참고하여 효과적인 촉매효과를 갖는 전이 금속산화물인 Sc₂O₃를 첨가하여 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료를 기계적 합금화법을 이용하여 제조하고 Sievert's 형 PCT장치를 사용하여 수소화특성 평가를 실시하였다.

2. 실험방법

2.1 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료 제조

Mg(3N) ingot를 drilling machine을 이용하여 chip 상태로 만든 후 반응성 분위기 하에서 기계적 파쇄 및 합금화가 용이한 유성형 볼밀법을 이용하여 2MPa

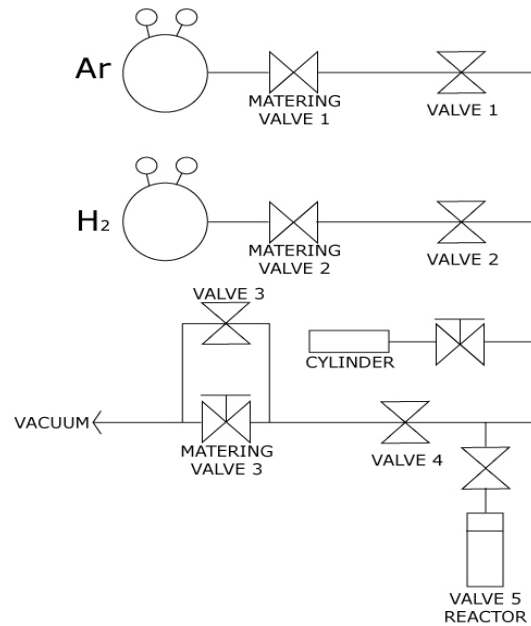


Fig. 1 Schematic diagram of Sievert's type automatic pressure-composition-isotherm apparatus.

수소 분위기에서 48시간 합금화하였다. 강구와 시료와의 무게 비(ball to chips weight ratio)는 40 : 1로 하였고 합성된 MgH_x에 각각 5, 10wt.% Sc₂O₃를 첨가하여 2MPa 수소 분위기에서 다시 24시간 합금화하였다. 이 때 강구와 시료의 무게 비는 30 : 1로 하였다.

2.2 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료의 특성 평가

합성한 복합재료 분말의 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기(X-ray diffraction, Rigaku Rint 2000, XRD)를 사용하였고, 20~80°의 조사범위와 1.5405 Å의 Cu Kα를 사용하여 분석하였다. 또한 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, JEOL, JSM-6700, FE-SEM)을 통해 합금화된 시료의 표면형상과 입자크기를 관찰하였다. 열분석(thermogravimetric/differential scanning calorimetry, Netzsch, STA 409 PC Luxx, TG/DSC)을 통해 탈수소화 개시 온도와 상변화 온도 및 활성화 에너지 값을 계산하였다. 수소화 특성 평가로는

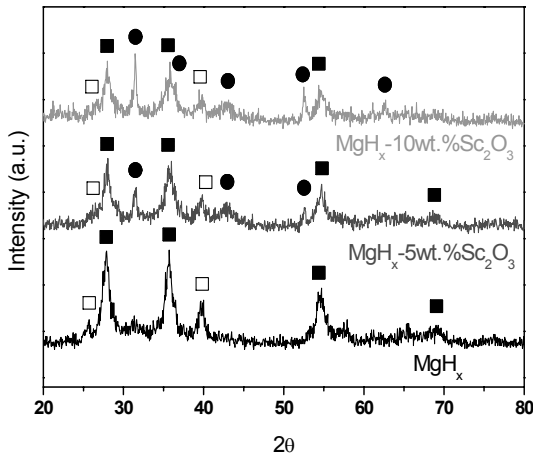


Fig. 2 The results of XRD patterns on MgH_x , MgH_x -5, 10wt.% Sc_2O_3 composites (MgH_2 ; ■, Mg; □, Sc_2O_3 ; ●).

Sievert's type 자동화 PCT (pressure-composition-temperature) 장치를 사용하여 수소화 반응 곡선을 나타냈다. 이 때 온도범위는 473, 523, 573, 623K로 하였다. Fig. 1은 Sievert's type PCT 장치의 개략도이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 합금화 된 MgH_x 분말과 MgH_x -5, 10wt.% Sc_2O_3 복합재료 분말의 XRD 분석결과이다. 각각의 합성분말에서 회절강도가 낮고 peak의 면적이 넓은 나노 및 비정질상으로 분석될 수 있는 peak들이 검출되었다. 이는 기계적 합금화시 milling에 의한 결정 입자크기 감소에 의한 것으로 판단된다. 한편 합금화 공정 중 조성한 고압의 수소가압 분위기로 수소에 의한 입자크기 감소와 비정질화에 기여한 것으로 사료된다. 이 같은 결과는 합성 분말의 수소화 반응속도 개선에 긍정적으로 작용할 것으로 판단된다¹¹⁾. 또한 XRD 분석결과 제2상은 나타나지 않았으며 합금화 및 수소화물을 형성하지 않은 Mg peak들을 부분적으로 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 MgH_x -5, 10wt.% Sc_2O_3 복합재료의 FE-SEM 표면형상 관찰사진이다. 각각의 복합재료 모두 입자크기는 0.1~10 μm 로 다양하게 나타났

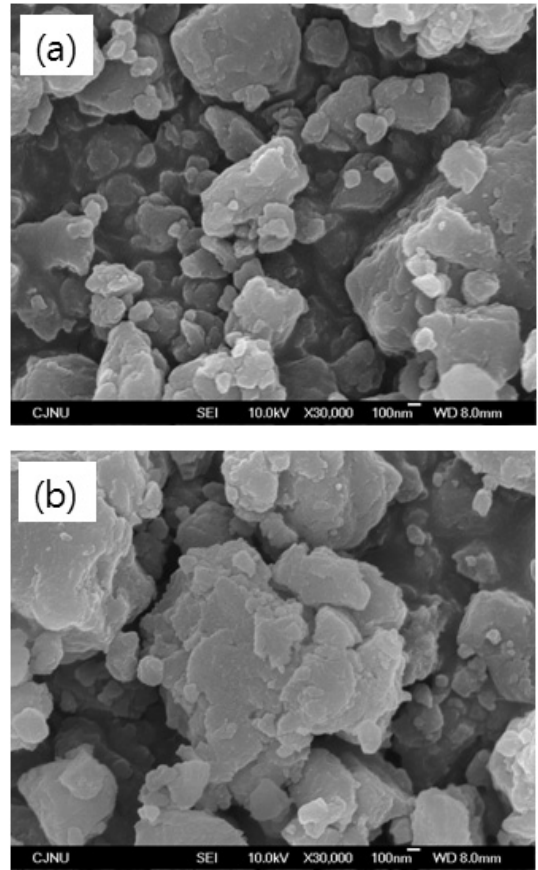


Fig. 3 FE-SEM of (a) MgH_x -5wt.% Sc_2O_3 , (b) MgH_x -10wt.% Sc_2O_3 composites (x30,000).

으며 나노크기의 입자도 관찰되었다. 입자 크기와 수소 확산의 상관관계를 연구 보고한 Z. G. Huang 등⁹⁾이 보고한 바에 따르면 나노화된 입자의 반응 비표면적의 증대는 수소의 흡착과 탈착에 용이하다고 한다. 이러한 선행 연구를 참고하여 수소화 특성 개선에 긍정적으로 기여할 것으로 판단된다.

수소화 반응성 기계적 합금화 공정의 영향으로 입자크기의 감소와 비정질 화가 확인되었다. 이로 인해 수소 확산거리가 짧아져 수소 확산이 용이하여 수소화반응속도에 긍정적으로 작용할 것이라고 판단되며 XRD회절 분석과 FE-SEM 표면형상을 통해서도 확인하였다. 반면 milling 시간이 늘어날수록 입자크기 감소로 인한 나노 및 비정질상 생

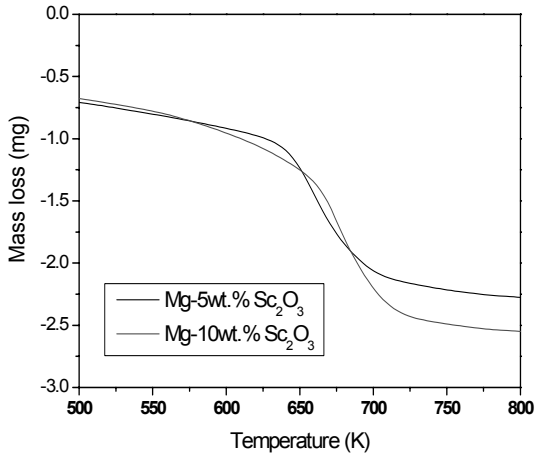


Fig. 4 The results of TG analysis on MgH_x-5, 10wt.% Sc₂O₃ composites.

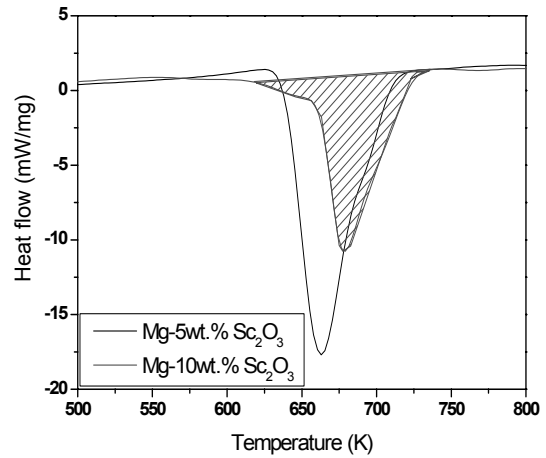


Fig. 5 The results of DSC analysis on MgH_x-5, 10wt.% Sc₂O₃ composites.

성이 증가되고 이로 인한 수소저장량 감소 및 합금 열화의 가속화가 나타난다는 보고¹⁰⁾가 있으므로 적절한 milling 시간을 확보하는 과정을 필요로 한다.

M. Dornheim 등은¹¹⁾ 의해 연구된 MgH₂의 milling 시간 및 전이금속 산화물 첨가에 따른 수소화 반응 개선에 대한 연구를 보고하였다. 수소가 저장되기 시작되고 1분후 기준으로, milling 시간이 증가됨에 따라 초기 1분 동안 수소 저장량은 as-received MgH₂에 비해 약 3~7배 증가하는 경향을 보였다. 이는 milling에 의한 입자크기 감소, 나노 및 비정질 상의 증가로 인하여 수소저장반응 초기에 반응속도가 급격히 증가되는 것으로 판단하였다. 하지만 700시간 milling한 MgH₂보다 MgH₂ 내에 미량의 전이금속 산화물을 촉매로 첨가하였을 경우 반응속도 곡선의 기울기가 급격히 증가하는 결과에 의해 milling에 의한 효과 보다 수소화 반응속도를 효과적으로 증가 시키는 방법은 전이금속산화물을 촉매로 사용하는 방법이라는 것을 판단하였다. 이러한 선행연구 결과와 마찬가지로 milling에 의한 입자크기감소, 나노 및 비정질 상의 증가, 전이금속산화물 첨가에 따라 수소화 반응속도를 개선할 수 있으리라 예측하였다.

Fig. 4는 MgH_x-5, 10wt.% Sc₂O₃ 복합재료의 TG 분석 결과이다. TG 분석 결과 탈수소화 개시온도

와 탈수소화량은 MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 약 650K, -1.67mg으로 측정되었다. MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료는 약 640K, -1.53mg으로 평가되었다. 따라서 첨가물인 Sc₂O₃ 양이 증가됨에 따라 탈수소화 온도가 감소되는 것을 확인하였다. 또한 수소화 특성 평가 시 반응속도 측면에서 MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 우수하게 나타날 것이라고 판단된다. 전이금속 산화물 촉매인 Sc₂O₃의 함량에 따른 탈수소화 개시온도변화에 대한 분석결과를 통하여 각각 형성된 복합재료의 활성화 처리 온도 조건 및 분위기형성에 대한 정보를 확인 하였다. 수소화 반응 특성평가 실시 전 활성화 처리는 수소화 반응에 전처리 공정으로 수소확산 거리를 줄여주는 역할을 하여 재료내의 격자를 활성화시켜주어 수소저장속도 개선에 중요한 역할을 한다.

S. Orimo 등에¹²⁾ 의해 선행 연구된 Mg₂Ni-H의 TG분석결과에 따르면 합금내에 수소화물이 많이 형성되게 되면 탈수소화량이 증가하는데 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료에서도 유사한 경향을 확인하였다. 이러한 결과는 합금내에 Mg기 수소화물이 많이 형성되면 안정한 수소화물인 β(MgH₂)상이 α(Mg), α+β(Mg+MgH_x)상보다 많이 존재하게 되고 온도가 증가하게 되면 주위의 열을 흡수 하면서 β상에서 α 및 α+β상으로 상분리가 활발하게 진행된다. 따라서 반응성 분위

기에서의 합금화를 통해 초기 합성된 β상이 많이 존재하는 만큼 α 및 α+β상으로 상분리 반응의 양, 즉 무게감소가 많이 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 MgH_x-5, 10wt.% Sc₂O₃ 복합재료의 DSC 분석 결과이다. DSC 분석 결과 탈수소화 개시온도와 탈수소화 반응 엔탈피 값은 각각 MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 약 660K, -2221J/g MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료는 약 640K, -1755J/g으로 계산되었다. 따라서 TG 분석결과와 마찬가지로 전이금속산화물 촉매인 Sc₂O₃ 양이 증가함에 따라 반응개시온도가 낮아지고 탈수소화에 필요한 반응 엔탈피 값이 줄어드는 것을 확인하였다. 이는 수소화 반응속도 측면에서 MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ 복합재료에 비해 우수한 재료라 사료된다. MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료의 경우, 탈수소화반응을 나타내는 흡열반응을 분석결과 내에서 곡선의 모양으로 판단하였다.

M. Polanski등은¹³⁾ 수소저장용 MgH₂-Cr₂O 복합재료를 제조하여 입자크기 및 전이금속산화물 첨가에 따른 수소화 반응을 개선하였다. MgH₂에 nano급 전이금속 산화물촉매 Cr₂O₃를 첨가하였을 경우, nano 크기의 다결정질 MgH₂의 탈수소화 온도 감소를 보고한 M. Polanski¹³⁾등의 선행연구결과와 마찬가지로 전이금속첨가에 따른 반응개시 온도 감소를 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료에서도 확인 하였다. 그러므로 milling 시간을 다양하게 하여 실험을 진행하였다면 입자크기 감소 및 비정상 증가에 따른 탈수소화 반응 개시온도 변화 및 엔탈피 변화를 DSC 분석을 통하여 확인 할 수 있다.

Fig. 6은 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료의 PCI 수소화 특성평가 결과이다. 실험 온도 구간 전 범위에 걸쳐 α+β상의 상전이 영역을 나타내는 plateau영역이 관찰 되었다. 전이금속 산화물 촉매인 Sc₂O₃가 첨가됨에 따라서 반응속도 및 반응온도가 낮아져 Sc₂O₃를 10wt.% 첨가하여 비교적 낮은 온도인 473, 523K에서 MgH_x-5wt.% Sc₂O₃에 비해 수소저장량이 우수하게 평가되었다. 하지만 주 저장체인 Mg 함량이 줄어들수록 즉, Sc₂O₃의 첨가량이 증가할수록 573, 623K에서 포화 수소저장량이 낮게 측정되었다. 이

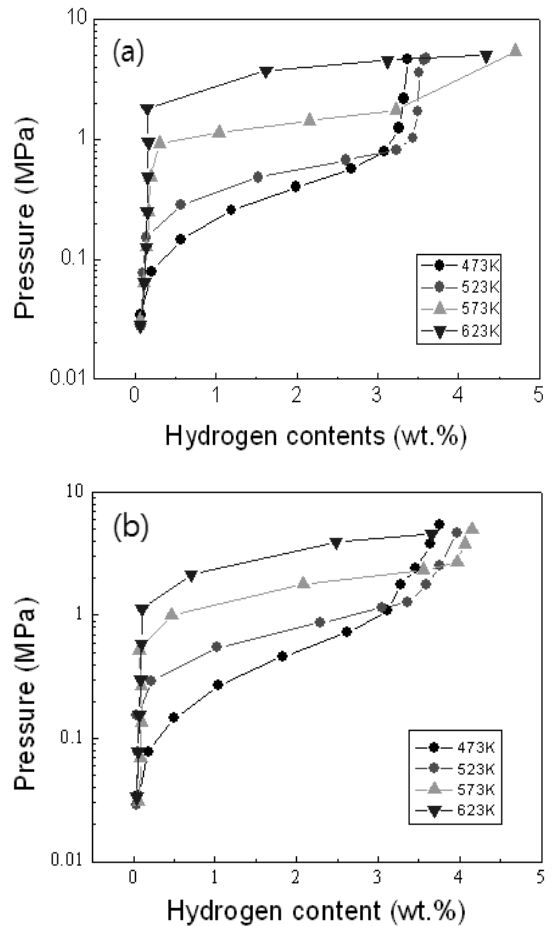


Fig. 6 The hydriding profiles of (a) MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ and (b) MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ composites.

러한 분석결과 전이금속 산화물 촉매인 Sc₂O₃는 수소화 반응속도를 증가 시키고 반응개시온도를 낮추어 주는 역할을 수행한 것으로 판단된다.

반면, 수소저장량을 증가되는 경향은 나타나지 않았으므로 Sc₂O₃는 수소화 반응에 촉매제 역할만을 수행한 것으로 판단된다. Fig. 6의 PCI 분석결과인 수소화 반응 곡선을 통하여 유효수소 저장량을 계산하였다. MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ 복합재료의 경우 473, 523, 573, 623K에서 각각 약 2.4, 2.6, 3, 4.2wt.%로 계산되었다. MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료의 경우 473, 523, 573, 623K에서 각각 약 2, 3.1, 4, 3.6wt.%로 계산되었다. 각각의 온도구간에서 Sc₂O₃ 촉매제

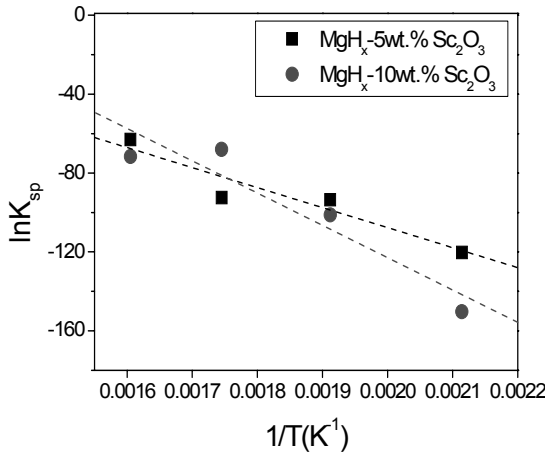


Fig. 7 Van't Hoff plot of hydriding profiles on MgH_x-Sc₂O₃ composites.

가 5wt.%첨가된 복합재료보다 10wt.% 첨가된 복합재료의 유효수소저장량이 높게 계산된 이유는 첨가량 증가에 따른 수소화 반응속도개선에 연관이 있을 것이라 사료된다. 초기 수소화 반응에 Sc₂O₃ 촉매제가 활성화 역할을 하여 반응속도가 개선되어 동일한 수소압력에서 오히려 수소흡착반응이 빠르게 진행되었다. 따라서 이러한 결과가 유효수소저장량에 영향을 주었을 것이라 판단된다.

Fig. 7은 수소화 특성 평가결과를 Van't Hoff 식을 통하여 계산한 결과이다. MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료의 수소화 거동은 온도가 증가됨에 따라 α+β상으로 존재하는 plateau영역인 유효수소저장량이 증가하는

Table 1 Reactions of enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) on MgH_x-Sc₂O₃ composites at hydriding behavior

	T(K)	ΔH	ΔS
MgH _x -5wt.% Sc ₂ O ₃	473	-2.10	-7.49
	523	-1.48	-5.22
	573	-1.34	-1.15
	623	-0.84	2.60
MgH _x -10wt.% Sc ₂ O ₃	473	-2.63	-7.85
	523	-1.60	-4.34
	573	-0.99	-0.28
	623	-0.96	2.21

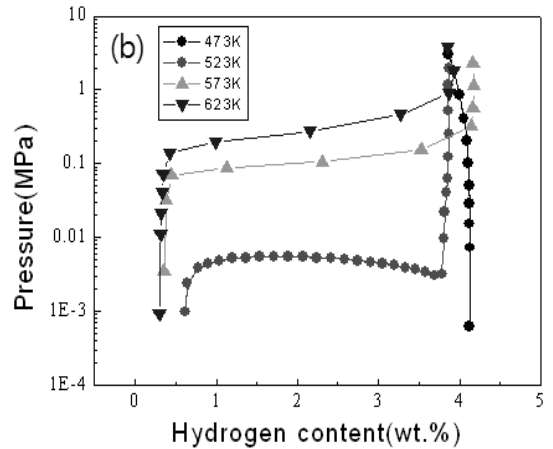
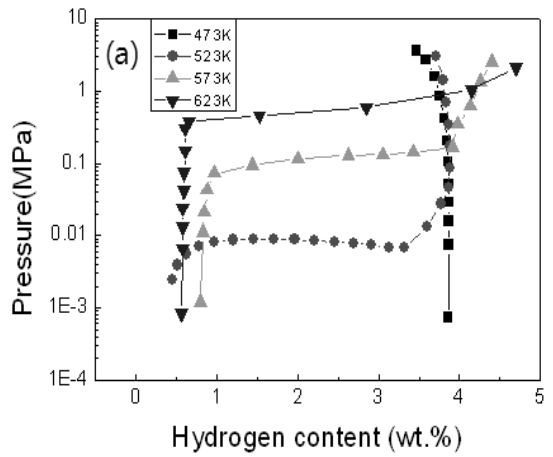


Fig. 8 The dehydrogenating profiles of (a) MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ and (b) MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ composites.

거동으로 나타났다. 이 결과는 수소화 PCI 분석결과와 부합되는 결과이다. 또한 각 온도에서의 Van't Hoff plot의 기울기 변화를 통하여 MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 수소화 반응속도측면에서 유리한 거동을 할 것을 판단된다. Table 1을 통하여 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료의 수소화 특성에 따른 각각의 온도에서 계산된 반응엔탈피(ΔH) 및 엔트로피(ΔS) 값을 보여준다¹⁴⁾.

Fig. 8은 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료의 탈수소화 특성 평가 결과이다. 473K를 제외한 523, 573, 623K 온도영역에서 α+β상의 상전이 영역을 나타내는 plateau 영역이 관찰 되었다. 523, 573K에서 α+β상의 상전

이 영역인 plateau 곡선이 관찰 되었다. 그러나 대기압과 일치하는 0.1MPa 이하 분위기에서 탈 수소화 반응이 진행되어 수소 직접 분사형 기기 등에서는 역화현상이 나타날 것으로 판단된다¹⁵⁾.

또한, PCI 특성 분석뿐만 아니라 수소화 반응속도론적인 측면에서 Kinetics 분석을 실시하여야 한다. 위의 분석결과 전이금속 산화물인 Sc₂O₃는 복합재료 내에서 촉매제 역할을 수행하였으므로 Kinetics 분석 시 MgH_x-10wt.% Sc₂O₃가 MgH_x-5wt.% Sc₂O₃보다 수소화 반응 속도가 우수하게 평가될 것으로 예측된다. Van't Hoff식을 이용하여 수소화 반응 곡선의 기울기와 온도와의 관계를 계산하면 온도가 증가됨에 따라 반응속도가 증가될 것으로 판단된다.

4. 결 론

기계적 합금화법을 이용하여 MgH_x-Sc₂O₃ 복합재료를 제조한 후 평가하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) XRD, FE-SEM 분석결과 milling에 의한 입자크기 감소를 확인하였고 이는 복합재료 내에 수소 확산 거리를 짧게 만들어 수소화 반응 속도는 증가되고 탈 수소화와 반응 개시온도는 감소하여 수소화특성 개선에 긍정적으로 작용할 것으로 판단된다.
- 2) 수소화 반응곡선에서 α+β상전이가 이루어지는 유효 수소저장 영역인 plateau가 관찰되었으며 623K에서 MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 약 4.3wt.%로 MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료는 약 3.8wt.%로 측정되었다. 저장량 측면에서는 MgH_x-5wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 반응속도 측면에서는 MgH_x-10wt.% Sc₂O₃ 복합재료가 우수하게 평가되었다.

후 기

이 논문은 2009년도 충주대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

참 고 문 헌

- 1) G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, "Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst", Scripta Mater. Vol. 49, 2003, pp. 213-217.
- 2) A. R. Yavari, A. LeMoulec, F. R. de Castro, S. Deledda, O. Friedrichs, W. J. Botta, G. Vaughan, T. Klassen, A. Fernandez, A. Kvik, "Improvement in H-sorption kinetics of MgH₂ powders by using Fe nanoparticles generated by reactive FeF₃ addition", Scripta Mater. Vol. 52, 2005, pp. 719-724.
- 3) J. -L. Bobet, F. J. Castro, B. Chevalier, "Effects of RMG conditions on the hydrogen sorption properties of Mg+Cr₂O₃ mixtures", Scripta Mater. Vol. 52, 2005, pp. 33-37.
- 4) J. -L. Bobet, B. Chevalier, M. Y. Song, B. Darriet, "Improvements of hydrogen storage properties of Mg-based mixtures elaborated by reactive mechanical milling", J. Alloys Compd. Vol. 356-357, 2003, pp. 570-574.
- 5) M. Y. Song, I. H. Kwon, J. -S. Bae, "Development of hydrogen-storage alloys of Mg-Fe₂O₃ system by reactive mechanical grinding", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, pp. 1107-1111.
- 6) J. Hout, J. F. Pelletier, L. B. Lurio, M. Sutton, R. Schulz, "Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH₂-Nb nanocomposites", J. Alloys Compd., Vol. 348, 2003, pp. 319-324.
- 7) Seok-Song, Kyeong-Won Cho, Tae-Whan Hong, "The evaluation of hydrogenation properties on MgH_x-Fe₂O₃ composite by mechanical alloying", Trans. of the Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, 2007, pp. 26-31.
- 8) W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, "Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials", J. Alloys Compd., Vol. 315, 2001, pp. 237-242.
- 9) Z. G. Huang, Z. P. Guo, A. Calka, D. Wexler, C. Lukey, H. K. Liu, "Effects of iron oxide (Fe₂O₃, Fe₃O₄) on hydrogen storage properties

1) G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann, "Fast

- of Mg-based composites”, J. Alloys Compd., Vol. 422, 2006, pp. 299-304.
- 10) A. M. Fernandez Samuel, Meera Rao, O. N. Srivastava, “The structural behavior and physical properties of some MX₂(CdI₂ type) layered crystals”, Progress in Crystal Growth and Characterization, Vol. 7, 1983, pp. 391-450.
 - 11) M. Dirnheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian, U. Boesenberg, T. Klassen, O. Gutfleisch, R. Bormann, “Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites”, Scripta Materialia, Vol. 56, 2007, pp. 841-846.
 - 12) S. Orimo, H. Fujii, “Hydriding properties of the Mg₂Ni-H system synthesized by reactive mechanical grinding”, J. Alloys Compd, Vol. 232, 1996, pp. L16-L19.
 - 13) Marek Polanski, Jerzy Bystrzycki, Tomasz Plocinski, “The effect of milling conditions on microstructure and hydrogen absorption/desorption properties of magnesium hydride (MgH₂) without and with Cr₂O₃ nanoparticles”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 33, 2008, pp. 1859-1867.
 - 14) D. J. Davidson, S. S. Sai Raman, M. V. Lototsky, O. N. Srivastava, “On the computer simulation of the P-C isotherms of ZrFe₂ type hydrogen storage materials”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, 2003, pp. 1425-1431.
 - 15) LO. M. Das, “Hydrogen engines: A view of the past and a look into the future”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 15, 1990, pp. 425-443.